



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

|  |           |  |
|--|-----------|--|
| <b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b><br><b>C06D 5/06, C06B 23/02</b>   | <b>A1</b> | <b>(11) Numéro de publication internationale: WO 99/31029</b><br><b>(43) Date de publication internationale: 24 juin 1999 (24.06.99)</b>   |
| <b>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/02684</b><br><b>(22) Date de dépôt international: 10 décembre 1998 (10.12.98)</b><br><b>(30) Données relatives à la priorité:</b><br>97/15745      12 décembre 1997 (12.12.97)      FR<br><b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS [FR/FR];</b><br>12, quai Henry IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).<br><b>(72) Inventeur; et</b><br><b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement): FONBLANC, Gilles</b><br><b>[FR/FR]; 66, rue Murat, F-33000 Bordeaux (FR).</b><br><b>(74) Représentant commun: SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDRES ET EXPLOSIFS; Service Propriété Industrielle,</b><br>12, quai Henri IV, F-75181 Paris Cedex 04 (FR).  |           | <b>(81) Etats désignés: AU, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b><br><br>Publiée<br><i>Avec rapport de recherche internationale.</i> |
| <b>(54) Title: PYROTECHNIC MIXTURES GENERATING NON-TOXIC GASES BASED ON AMMONIUM PERCHLORATE</b><br><b>(54) Titre: COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES GENERATRICES DE GAZ NON TOXIQUES A BASE DE PERCHLORATE D'AMMONIUM</b><br><b>(57) Abstract</b><br><p>The invention concerns pyrotechnic mixtures generating non-toxic gases characterised in that they essentially consist of a cross-linkable reducing binder based on epoxy resin or silicone resin, an oxidising filler based on ammonium perchlorate and a chlorine scavenger such as sodium nitrate and energetic additives consisting of a cupric compound such as cupric oxide or basic copper nitrate and of a nitrogenated organic compound such as, for example, nitroguanidine or guanidine nitrate. The filler can also contain potassium perchlorate. Said compositions burn at moderate temperatures generating gases rich in nitrogen and poor in nitrogen oxides and carbon monoxide. They are most suitable as pyrotechnic load for gas generators designed to inflate protective air bags for motor vehicle passengers.</p> <b>(57) Abrégé</b><br><p>L'invention concerne les compositions pyrotechniques composites génératrices de gaz non toxiques. Les compositions selon l'invention sont essentiellement constituées par un liant réducteur réticulable à base de résine époxy ou de résine silicone, par une charge oxydante à base de perchlorate d'ammonium et d'un capteur de chlore comme le nitrate de sodium et par des additifs énergétiques constitués d'une part par un composé cuivrique tel que l'oxyde cuivrique ou le nitrate basique de cuivre et d'autre part par un composé organique azoté tel que, par exemple, la nitroguanidine ou le nitrate de guanidinium. La charge oxydante peut également contenir du perchlorate de potassium. Les compositions selon l'invention brûlent à des températures modérées en générant des gaz riches en azote et pauvres en oxydes d'azote et en monoxyde de carbone. Elles conviennent bien comme chargements pyrotechniques de générateurs de gaz destinés à gonfler des coussins de protection pour occupants d'un véhicule automobile.</p> |           |  |

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brazil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES GENERATRICES DE GAZ NON TOXIQUES A BASE  
DE PERCHLORATE D'AMMONIUM.

La présente invention se rapporte au domaine  
5 technique de la génération pyrotechnique de gaz  
utilisables notamment dans les systèmes de protection  
des occupants d'un véhicule automobile au moyen de  
coussins qui sont gonflés par les gaz de combustion d'un  
chargement pyrotechnique. Plus précisément l'invention  
10 concerne des compositions pyrotechniques générant à des  
températures acceptables pour la sécurité automobile des  
gaz propres, dits "froids", riches en azote et non-  
toxiques.

15 Pour différents besoins pyrotechniques et notamment  
pour assurer un gonflement correct des coussins de  
protection, les générateurs pyrotechniques de gaz  
doivent fournir en des temps extrêmement courts, de  
l'ordre de trente millisecondes, des gaz propres c'est-  
20 à-dire exempts de particules solides susceptibles de  
constituer des points chauds pouvant endommager la paroi  
du coussin, et non toxiques c'est-à-dire à faible  
teneurs en oxydes d'azote, en oxydes de carbone et en  
produits chlorés.

25

Diverses familles de compositions pyrotechniques  
ont été développées dans ce but.

Une première famille concerne les compositions à  
base d'azoture alcalin ou alcalino-terreux en présence  
30 d'un oxydant minéral comme le nitrate de potassium ou  
d'un oxyde métallique. Ces compositions qui peuvent le  
cas échéant comporter un liant présentent des  
inconvenients majeurs. D'une part elles produisent lors  
de leur combustion beaucoup de poussières qui doivent  
35 être filtrées par des systèmes de filtration

relativement importants, ce qui augmente à la fois le poids et le prix du générateur. D'autre part les azotures sont des produits très toxiques qui présentent de surcroît la possibilité de former des azotures de plomb ou d'autres métaux lourds qui sont des explosifs primaires. Ces compositions sont donc difficiles à conserver dans de bonnes conditions pendant plusieurs années dans un véhicule automobile.

10 Une seconde famille concerne les compositions à base de nitrocellulose et de nitroglycérine. Ces compositions, encore connues sous l'appellation de "poudres à double base", sont très intéressantes car elles brûlent très vite et sans produire de poussière. 15 Mais elles présentent toutefois l'inconvénient de ne pas être totalement stables dans le temps, phénomène qui, au fil des ans, altère l'efficacité de ces compositions dans un véhicule automobile.

20 Une troisième famille concerne les compositions dites "composites" constituées fondamentalement par un liant organique et par une charge minérale oxydante comme notamment un perchlorate minéral. Ces compositions sont à priori très intéressantes car elles présentent 25 une bonne vitesse de combustion et une excellente stabilité au vieillissement.

Il a ainsi été proposé par le brevet FR-A-2 137 619 ou par son correspondant US-A-3, 723, 205 des compositions dont le liant est un chlorure de polyvinyle et dont la charge oxydante est un perchlorate d'ammonium en présence de nitrate de sodium comme capteur interne de chlore. Néanmoins l'emploi d'un liant chloré en présence de charges énergétiques est d'une mise en oeuvre 35 délicate, notamment au plan de la sécurité et de la non

toxicité des gaz générés.

Il a aussi été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone réticulable à 5 température ambiante, encore connu sous l'appellation de liant "RTV" (Room Temperature Vulcanizable), et de perchlorate de potassium, l'atome de potassium jouant le rôle de capteur interne de chlore. De telles compositions sont, par exemple, décrites dans les 10 brevets FR-A-2 190 776 et FR-B-2 213 254 ou dans leurs correspondants américains US-A-3,986,908 et US-A-3,964,256. Ces compositions présentent cependant l'inconvénient de générer des gaz très riches en oxygène qui ne sont pas recherchés par les constructeurs de 15 l'industrie automobile.

Il a alors été proposé des compositions composites constituées par un liant silicone et par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium. De 20 telles compositions qui sont pas exemple décrites dans le brevet français FR-A-2 728 562 ou dans son correspondant américain US-A-5 610 444, génèrent bien des gaz propres, riches en azote et non toxiques mais présentent l'inconvénient de brûler à des températures 25 très élevées.

Il a également été proposé des compositions à base de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium mélangés à des composés nitrés comme des azotures ou des 30 nitrures métalliques. Ces compositions qui sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-3 814 694 présentent cependant les inconvénients mentionnés précédemment à propos des compositions contenant des azotures.

35

Il a enfin également été proposé des compositions constituées par un mélange de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium associé à un composé azoté du triazole ou du tétrazole. De telles compositions qui  
5 sont par exemple décrites dans le brevet américain US-A-4 909 549 génèrent bien des gaz propres, riches en azote mais ces gaz sont relativement toxiques et doivent être dilués avec l'air pour pouvoir être utilisés en sécurité automobile.

10 L'homme de métier est ainsi toujours à la recherche de compositions pyrotechniques qui présentent un allumage facile, une combustion entretenue et qui génèrent, à des températures acceptables pour la sécurité automobile, des gaz propres, riches en azote et  
15 non toxiques. L'objet de la présente invention est précisément de proposer de telles compositions.

L'invention concerne donc une composition pyrotechnique génératrice de gaz comprenant notamment un  
20 liant réducteur réticulé, des additifs et une charge oxydante principale comprenant au moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le carbonate de  
25 potassium, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 5,0 caractérisé en ce que la teneur pondérale du dit liant représente au maximum 10% du poids total de la composition, en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante  
30 principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition et en ce que les dits additifs contiennent au moins un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et par le nitrate basique de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  et  
35 contiennent au moins un composé organique azoté choisi

dans le groupe constitué par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide de formule  $C_2H_4N_4$  et les cyanamides métalliques.

5        Selon un premier mode préféré de réalisation de l'invention le dit liant est choisi dans le groupe constitué par les liants réticulables à base de résine silicone, par les liants réticulables à base de résine  
10        époxy et par les caoutchoucs polyacryliques à terminaisons réactives, comme notamment les terminaisons époxy ou hydroxyles. La teneur pondérale du dit liant sera avantageusement comprise entre 6% et 10% du poids total de la composition et la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale sera alors  
15        avantageusement comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition. Avantageusement encore le rapport pondérale perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera inférieur à 4,0 et préférentiellement inférieur à 1,5.

20        Un capteur de chlore préféré est le nitrate de sodium et dans ce cas selon un second mode préféré de réalisation de l'invention, la dite charge oxydante principale sera constituée par des particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium  
25        coprécipités. De telles particules sont par exemple obtenues par atomisation d'une solution de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium et évaporation de l'eau contenue dans les gouttelettes ainsi obtenues. Cette atomisation et cette évaporation peuvent être  
30        réalisés à l'aide des appareils habituellement utilisés pour obtenir des granulés de sels coprécipités. Lorsque la charge oxydante principale contient, à côté du nitrate de sodium, d'autres capteurs de chlore, il est également possible de faire participer ces derniers à la  
35        coprécipitation.

Les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont en général une granulométrie comprise entre 10 $\mu$ m et 50 $\mu$ m.

5        Selon un quatrième mode préféré de réalisation de l'invention le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.

10       Selon un cinquième mode préféré de réalisation de l'invention, les cyanamides métalliques seront choisis parmi les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre. Le cyanamide de zinc de formule  $ZnCN_2$  est particulièrement préféré.

15       Selon un sixième mode préféré de réalisation de l'invention la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium. Dans ce cas la teneur pondérale de la dite charge en perchlorate de potassium sera avantageusement sensiblement voisine de  
20       1,7 fois sa teneur pondérale en perchlorate d'ammonium.

Grâce à leur faible teneur en liant et grâce à la présence d'additifs réactifs à côté de la charge principale oxydante à base de perchlorate d'ammonium et  
25       de capteur de chlore, les compositions selon l'invention présentent l'avantage de s'allumer facilement et de brûler à des températures modérées, inférieures ou égales à 2200°K, voire souvent inférieure ou égales à 2000°K, tout en produisant des gaz propres, riches en  
30       azote et non toxiques qui conviennent bien pour gonfler des coussins de protection pour occupants de véhicules automobiles.

Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve déjà à l'état solide, comme cela est fréquemment le cas  
35       avec les liants à base de résine époxy, la fabrication



et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par pastillage. Dans ce cas les différents constituants solides de la composition sont broyés séparément à des granulométries comprises entre  
5 10 et 50 micromètres puis sont mélangés en phase sèche. Le mélange ainsi réalisé est calibré par passage sur une trémie et comprimé à sec sous forme de pastilles ou de disques. La polymérisation du liant réticulable est effectuée par cuisson à chaud, en général pendant deux  
10 heures et demie à 100°C ou pendant trente minutes à 120°C.

Lorsque le liant, à l'état non réticulé, se trouve encore à l'état liquide, comme cela est le cas avec les caoutchoucs polyacryliques à terminaisons réactives,  
15 avec les liants à base de résine silicone, mais aussi avec certains liants à base de résine époxy, la fabrication et la mise en forme des compositions selon l'invention se fera avantageusement par extrusion à température dite "ambiante", c'est-à-dire voisine de  
20 20°C. Pour ce faire on introduit dans une extrudeuse à vis régulée en température le liant, en général dilué dans un solvant, par exemple le trichloréthylène, la méthyléthylcétone ou le toluène. On ajoute alors les constituants solides broyés comme précédemment décrit et  
25 on extrude la pâte obtenue à la géométrie choisie, par exemple sous forme de brin tubulaire, de couronne lobée multiperforée ou de cylindre multiperforé. Après découpage à la longueur voulue et élimination du solvant par séchage on provoque la polymérisation du liant  
30 réticulable par cuisson.

On donne ci-après une description détaillée d'une réalisation préférée de l'invention.

Les compositions selon l'invention se présentent donc fondamentalement comme des compositions pyrotechniques composites constituées essentiellement par un liant réducteur réticulable, par une charge oxydante principale à base de perchlorate d'ammonium et d'au moins un capteur de chlore et par des additifs réactifs.

Le liant est un liant réducteur réticulable dont la teneur pondérale représente au maximum 10% du poids total de la composition. Les compositions selon l'invention sont donc des compositions à faible teneur en liant. Préférentiellement la teneur pondérale en liant sera comprise entre 6 et 10%. Les liants préférés sont les liants réducteurs à base de résine époxy, à base de résine silicone, ou à base de caoutchoucs polyacryliques à terminaisons hydroxyles ou à terminaisons époxy.

Avant réticulation, ces différents liants peuvent se trouver soit à l'état liquide soit à l'état solide sous forme de poudre à mouler polymérisable à basse température. Les premiers seront préférés pour les compositions destinées à être mises en forme par extrusion tandis que les seconds seront préférés pour les compositions destinées à être mise en forme par pastillage.

La teneur pondérale de la charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75% du poids total de la composition, préférentiellement elle sera comprise entre 70% et 75%. Cette charge oxydante principale contient obligatoirement un mélange de perchlorate d'ammonium et d'un capteur de chlore choisi parmi le nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le

carbonate de potassium. Le capteur de chlore sera souvent du nitrate de sodium. Le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera inférieur à 5,0 et avantageusement inférieur à 4,0. De manière à  
5 garantir un taux très faible en oxydes d'azote et une température de combustion inférieure à 2200°K, souvent voisine de 2000°K, le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore sera préférentiellement inférieur à 1,5 et souvent voisin de 0,95.

10

Afin de favoriser encore plus la fixation du chlore provenant du perchlorate d'ammonium, on pourra avantageusement utiliser des particules de perchlorate d'ammonium coprécipité avec le capteur de chlore,  
15 notamment lorsque ce dernier est du nitrate de sodium.

Par ailleurs la charge oxydante principale pourra également, à côté du perchlorate d'ammonium, contenir du perchlorate de potassium qui possède, grâce à l'ion potassium, un capteur de chlore interne

20

Afin d'améliorer encore la qualité des gaz produits et de garantir un bon allumage et une bonne tenue en combustion des compositions selon l'invention, ces dernières contiennent, à côté de la charge oxydante  
25 principale, des additifs réactifs qui comprennent d'une part un composé du cuivre choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique  $\text{CuO}$  et par le nitrate basique de cuivre  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  et d'autre part un composé organique azoté choisi dans le groupe constitué  
30 par la nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le dicyandiamide et les cyanamides métalliques. Parmi les cyanamides métalliques sont préférés les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre et plus particulièrement le cyanamide de zinc  $\text{ZnCN}_2$ .

35

Il est possible d'incorporer à la composition, à côté des dits additifs réactifs, des additifs supplémentaires. Pour les compositions destinées à être mises en forme par extrusion il est par exemple possible  
5 d'incorporer comme additif supplémentaire des microperles de silicone. Les constituants de la charge oxydante principale ainsi que les divers additifs utilisables dans le cadre de l'invention se présentent sous forme solide et seront broyés finement, en général  
10 à des granulométries comprises entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , avant d'être utilisés pour la formulation et la mise en forme des compositions.

Les exemples qui suivent illustrent certaines  
15 possibilités de mise en oeuvre de l'invention sans limiter la portée.

#### Exemples 1 à 31

On a fabriqué et mis sous forme de pastilles de  
20 diamètre 7mm les compositions suivantes dont la charge oxydante est constituée par le mélange  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$ . Le liant a été broyé à une granulométrie comprise entre 20 et 30  $\mu\text{m}$ , le perchlorate d'ammonium à une granulométrie comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , le nitrate de sodium et les  
25 composés organiques azotés à une granulométrie voisine de 30  $\mu\text{m}$ , et les composés du cuivre à une granulométrie de quelques  $\mu\text{m}$ .

Lorsque le perchlorate d'ammonium et le nitrate de  
30 sodium sont utilisés sous forme de particules coprécipitées, il n'est pas nécessaire de procéder à un broyage préalable, en effet ces particules ont une granulométrie comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$ , souvent voisine de 20  $\mu\text{m}$ .

35

Le tableau n°1 qui suit résume les teneurs pondérales des différentes compositions en pourcents.

Les abréviations utilisées ont les significations suivantes :

PA/NS = rapport pondéral perchlorate d'ammonium/nitrate de sodium,

NGu = nitroguanidine,

NG = nitrate de guanidinium,

10 Oxam = oxamide,

NBCu = nitrate basique de cuivre,

Rdt = rendement gazeux (en moles pour 100g de composition).

Sil. = silicone

CH =  $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{NaNO}_3$

15 Epo. = époxy

Ex = exemple

TABLEAU N°1

| Ex. | Liant |      | CH | PA/NS | CuO | NBCu | NG. | NGu. | Oxam. | Rdt. |
|-----|-------|------|----|-------|-----|------|-----|------|-------|------|
|     | Sil.  | epo. |    |       |     |      |     |      |       |      |
| 1   | -     | 4    | 75 | 0,95  | 13  | -    | -   | 8    | -     | 2,3  |
| 2   | -     | 6    | 75 | 0,95  | -   | 11   | 8   | -    | -     | 2,5  |
| 3   | -     | 5    | 75 | 0,95  | 12  | -    | -   | 8    | -     | 2,4  |
| 4   | -     | 6    | 75 | 0,95  | 11  | -    | 8   | -    | -     | 2,4  |
| 5   | 6     | -    | 75 | 0,95  | 11  | -    | 8   | -    | -     | 2,4  |
| 6   | -     | 6    | 75 | 0,95  | 10  | -    | 9   | -    | -     | 2,5  |
| 7   | -     | 6    | 75 | 0,95  | -   | 11   | -   | 8    | -     | 2,6  |
| 8   | -     | 7    | 75 | 0,95  | -   | 11   | 7   | -    | -     | 2,55 |
| 9   | -     | 6    | 70 | 0,95  | 16  | -    | -   | 8    | -     | 2,3  |
| 10  | -     | 7    | 70 | 0,95  | 16  | -    | 7   | -    | -     | 2,3  |
| 11  | -     | 6    | 75 | 0,95  | 11  | -    | -   | 8    | -     | 2,4  |
| 12  | -     | 7    | 75 | 0,95  | 11  | -    | 7   | -    | -     | 2,4  |
| 13  | 6     | -    | 75 | 0,95  | 11  | -    | -   | 8    | -     | 2,4  |

|    |    |   |   |    |      |    |   |    |    |   |      |
|----|----|---|---|----|------|----|---|----|----|---|------|
| 5  | 14 | - | 6 | 75 | 0,95 | 8  | - | 11 | -  | - | 2,55 |
|    | 15 | - | 7 | 75 | 0,95 | 9  | - | 9  | -  | - | 2,5  |
|    | 16 | - | 7 | 75 | 0,95 | 11 | - | -  | 7  | - | 2,4  |
|    | 17 | 8 | - | 77 | 0,95 | 10 | - | 5  | -  | - | 2,4  |
|    | 18 | - | 8 | 75 | 0,95 | -  | 9 | 8  | -  | - | 2,61 |
| 10 | 19 | 8 | - | 75 | 0,95 | 12 | - | -  | 5  | - | 2,3  |
|    | 20 | - | 8 | 75 | 0,95 | 9  | - | 8  | -  | - | 2,6  |
|    | 21 | - | 7 | 70 | 0,95 | 11 | - | 12 | -  | - | 2,5  |
|    | 22 | 8 | - | 70 | 0,95 | 14 | - | 8  | -  | - | 2,3  |
|    | 23 | 8 | - | 75 | 0,95 | 9  | - | 8  | -  | - | 2,5  |
| 15 | 24 | - | 6 | 70 | 0,95 | 11 | - | -  | 13 | - | 2,5  |
|    | 25 | - | 8 | 75 | 0,95 | 9  | - | -  | 8  | - | 2,5  |
|    | 26 | - | 7 | 70 | 0,95 | 8  | - | 15 | -  | - | 2,7  |
|    | 27 | 8 | - | 77 | 0,95 | 5  | - | 10 | -  | - | 2,6  |
|    | 28 | 8 | - | 75 | 0,95 | 9  | - | -  | 8  | - | 2,5  |
| 20 | 29 | - | 6 | 73 | 0,95 | 6  | - | -  | 15 | - | 2,5  |
|    | 30 | 8 | - | 70 | 0,95 | 14 | - | -  | 8  | - | 2,3  |
|    | 31 | - | 8 | 75 | 0,95 | 9  | - | -  | -  | 8 | 2,5  |

L'évaluation théorique des performances de ces compositions dans un générateur de gaz pour coussin de 60 litres figure dans le tableau n°2 qui suite.

Les abréviations utilisées ont le significations suivantes :

TcK= température de combustion en degrés Kelvin.

Coppm = teneur des gaz en monoxyde de carbone exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m<sup>3</sup>).

NOxppm = teneur globale des gaz en oxydes d'azote exprimée en ppm (ramenée à un volume de 2,5m<sup>3</sup>).

rés. Tc = teneur globale des gaz en résidus solides, exprimée en pourcents, à la température de combustion.

rés. 1000°K = teneur globale des gaz à 1000K° en résidus solides, exprimées en pourcents. (1000°K correspondent approximativement à la température en sortie de générateur).

5

TABLEAU N°2

| Exemple | TcK. | COppm. | NOxppm. | résTc. | rés 1000K |
|---------|------|--------|---------|--------|-----------|
| 1       | 1570 | 0      | 11      | 39     | 39        |
| 2       | 1636 | 0      | 12      | 32     | 33        |
| 3       | 1640 | 0      | 13      | 37     | 38        |
| 4       | 1650 | 0      | 13      | 35     | 37        |
| 5       | 1660 | 0      | 13      | 36     | 38        |
| 6       | 1686 | 0      | 14      | 34     | 36        |
| 7       | 1693 | 0      | 17      | 32     | 33        |
| 8       | 1703 | 0      | 15      | 32     | 33        |
| 9       | 1720 | 0      | 16      | 38     | 40        |
| 10      | 1730 | 0      | 16      | 38     | 40        |
| 11      | 1735 | 0      | 17      | 35     | 37        |
| 12      | 1745 | 0      | 17      | 35     | 37        |
| 13      | 1750 | 0      | 18      | 36     | 38        |
| 14      | 1754 | 0      | 17      | 32     | 34        |
| 15      | 1809 | 0      | 20      | 32     | 35        |
| 16      | 1815 | 0      | 21      | 34     | 37        |
| 17      | 1830 | 0      | 20      | 37     | 39        |
| 18      | 1858 | 0      | 21      | 29     | 32        |
| 19      | 1880 | 0      | 23      | 37     | 41        |
| 20      | 1890 | 0      | 23      | 32     | 34        |
| 21      | 1890 | 0      | 22      | 32     | 35        |
| 22      | 1910 | 0      | 24      | 37     | 41        |
| 23      | 1920 | 0      | 29      | 34     | 37        |
| 24      | 1925 | 0,1    | 26      | 31     | 35        |
| 25      | 1960 | 0,1    | 27      | 30     | 34        |

|    |      |     |    |    |    |
|----|------|-----|----|----|----|
| 26 | 1965 | 0,2 | 26 | 28 | 32 |
| 27 | 1970 | 0,1 | 27 | 30 | 35 |
| 28 | 1990 | 0,2 | 29 | 33 | 37 |
| 29 | 1990 | 0,2 | 31 | 25 | 30 |
| 30 | 1990 | 0,2 | 26 | 36 | 41 |
| 31 | 2000 | 0,3 | 26 | 30 | 35 |

Il ressort des tableaux 1 et 2 que les diverses compositions essayées satisfont aux objectifs de l'invention, les compositions 1 à 21 étant particulièrement intéressantes par leurs températures de combustion très modérées et du fait que pour ces compositions il y a une quasi-égalité entre les valeurs obtenues pour les résidus solides à la température de combustion et celles obtenues à 1000°K, ce qui signifie que pour ces compositions l'intégralité des résidus solides est formée dans la chambre de combustion, avant filtration.

#### Exemples 32 à 39

Le tableau n°3 qui suit présente d'autres compositions selon l'invention avec leur évaluation théorique. Les abréviations utilisées sont les mêmes que précédemment la nouvelle abréviation "DCDA" représentant le dicyandiamide.

Tableau n°3

| Exemple                          | 32 | 33 | 34 | 35 | 36 | 37 | 38 | 39 |
|----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Liant épo                        | 7  | 6  | 6  | 8  | 5  | 5  | 5  | 5  |
| NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> |    |    |    |    |    |    | 44 | 22 |
| +                                | 70 | 75 | 75 | 38 | 38 | 65 | +  |    |
| NaNO <sub>3</sub>                |    |    |    |    |    |    | 10 | -  |



|    |                                 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|----|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|    | PA/NS                           | 1,42 | 1,42 | 1,42 | 1,42 | 1,42 | 2,1  |      |      |
|    | KClO <sub>4</sub>               | -    | -    | -    | 37   | 37   | -    | -    | 37   |
|    | Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 6    | -    | -    | -    | -    | 10   | 21   | 16   |
|    | CuO                             | 16   | 8    | 10   | 9    | 9    | 11   | 11   | 11   |
| 5  | NG                              | -    | 11   | 5    | 8    | 6    | -    | -    | -    |
|    | DCDA                            | -    | -    | -    | -    | 5    | 9    | 9    | 9    |
|    | Oxam                            | -    | -    | 4    | -    |      | -    | -    | -    |
|    | Tck                             | 1870 | 1896 | 1898 | 1978 | 1990 | 2002 | 1940 | 1960 |
|    | Rdt                             | 2,5  | 2,7  | 2,6  | 2,2  | 2,2  | 2,6  | 2,34 | 1,93 |
| 10 | COppm                           | 0    | 0    | 0    | 0,2  | 0,2  | 0,45 | 0,6  | 0,4  |
|    | NOxppm                          | 21   | 23   | 22   | 26   | 29   | 20   | 11   | 18   |
|    | rés.Tc                          | 32   | 26   | 27   | 31   | 31   | 25   | 30   | 37   |
|    | rés.1000K                       | 35   | 29   | 31   | 39   | 39   | 34   | 36   | 45   |

15

**Résultats complémentaires**

Les pastilles des exemples 11, 25, 37, 38 et 39 ont servi à remplir des générateurs de gaz pour coussin de 60 litres. Ces générateurs ont été placés dans des containers de 60 litres et allumés. On a mesuré la température de combustion réelle des chargements ainsi que les teneurs en monoxyde de carbone et en oxydes d'azote des gaz à l'intérieur des dits containers à l'aide de tubes "DRAEGER".

25

Les résultats ont été les suivants :

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 11 :

température de combustion : 1735°K  
teneur en oxydes d'azote : 1500-2500ppm  
teneur en monoxyde de carbone : 400 ppm.

30

- chargement constitué à partir des pastilles de l'exemple 25 :

température de combustion : 1960°K  
teneur en oxydes d'azote : 1500-2000 ppm

35

teneur en monoxyde de carbone : 1000 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de  
l'exemple 37 :

5            température de combustion : 2002°K  
             teneur en oxydes d'azote : 1500 ppm  
             teneur en monoxyde de carbone : 1500 ppm.

- chargement constitué à partir des pastilles de  
10 l'exemple 38 :

             température de combustion : 1940°K  
             teneur en oxydes d'azote : 700 ppm  
             teneur en monoxyde de carbone : >3000 ppm.

15           - chargement constitué à partir des pastilles de  
             l'exemple 39 :

             température de combustion : 1960°K  
             teneur en oxydes d'azote : 900 ppm  
             teneur en monoxyde de carbone : 1200 ppm.

20

25

30

35

### Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz  
comprenant notamment un liant réducteur réticulé, des  
5 additifs et une charge oxydante principale comprenant au  
moins un mélange de perchlorate d'ammonium associé à un  
capteur de chlore choisi dans le groupe constitué par le  
nitrate de sodium, le carbonate de lithium et le  
carbonate de potassium, le rapport pondéral perchlorate  
10 d'ammonium/capteur de chlore étant inférieur à 5,0  
caractérisée en ce que la teneur pondérale du dit liant  
représente au maximum 10% du poids total de la  
composition, en ce que la teneur pondérale de la dite  
charge oxydante principale est comprise entre 50% et 75%  
15 du poids total de la composition, et en ce que les dits  
additifs contiennent au moins un composé du cuivre  
choisi dans le groupe constitué par l'oxyde cuivrique  
CuO et par le nitrate basique de cuivre  
Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 3Cu(OH)<sub>2</sub> et contiennent au moins un composé  
20 organique azoté choisi dans le groupe constitué par la  
nitroguanidine, le nitrate de guanidinium, l'oxamide, le  
dicyandiamide et les cyanamides métalliques.

2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en  
25 ce que le dit liant est choisi dans le groupe constitué  
par les liants réducteurs réticulables à base de résine  
silicone, par les liants réducteurs réticulables à base  
de résine époxy et par les caoutchoucs polyacryliques à  
terminaisons réactives.

30  
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en  
ce que la teneur pondérale du dit liant est comprise  
entre 6% et 10% du poids total de la composition.

35

4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que la teneur pondérale de la dite charge oxydante principale est comprise entre 70% et 75% du poids total de la composition.
- 5
5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est inférieur à 4,0.
- 10
6. Composition selon la revendication 1 caractérisé en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est inférieur à 1,5.
- 15
7. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale comprend du perchlorate d'ammonium et du nitrate de sodium coprécipités.
- 20
8. Composition selon la revendication 7 caractérisé en ce que les particules de perchlorate d'ammonium et de nitrate de sodium coprécipités ont une granulométrie comprise entre 10  $\mu\text{m}$  et 50  $\mu\text{m}$ .
- 25
9. Composition selon la revendication 6 caractérisée en ce que le rapport pondéral perchlorate d'ammonium/capteur de chlore est voisin de 0,95.
- 30
10. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce que les dites cyanamides métalliques sont constitués par les cyanamides de sodium, de zinc et de cuivre.
- 35
11. Composition selon la revendication 10 caractérisé en ce que le dit cyanamide métallique est le cyanamide de zinc  $\text{ZnCN}_2$ .

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 caractérisée en ce que la dite charge oxydante principale contient également du perchlorate de potassium.

5

10

15

20

25

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. ational Application No

PCT/FR 98/02684

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C06D5/06 C06B23/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C06D C06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| A        | EP 0 718 257 A (SOCIETE NATIONALE DES<br>POUDRES ET EXPLOSIFS) 26 June 1996<br>see claims<br>& FR 2 728 562 A (SOCIETE NATIONALE DES<br>POUDRES ET EXPLOSIFS)<br>cited in the application<br>--- | 1                     |
| A        | DE 44 42 037 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT<br>ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG<br>E.V.) 21 December 1995<br>see column 1, line 64 - column 2, line 4<br>---                                  | 1                     |
| A        | EP 0 519 485 A (DYNAMIT NOBEL<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23 December 1992<br>see claims<br>---   | 1                     |
|          | ---  |                       |
|          | -/--   |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 March 1999

Date of mailing of the international search report

08/04/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schut, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. .ational Application No

PCT/FR 98/02684

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| P, A     | WO 98 47836 A (ATLANTIC RESEARCH CORPORATION) 29 October 1998<br>see page 9, line 6 - line 12; claims<br>see page 8, line 10 - line 17<br>----- | 1                     |
| P, A     | WO 98 08782 A (TALLEY DEFENSE SYSTEMS, INC.) 5 March 1998<br>see claims<br>-----  | 1                     |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/02684

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 718257 A                               | 26-06-1996          | FR 2728562 A               | 28-06-1996          |
|   |                     | JP 2670254 B               | 29-10-1997          |
|   |                     | JP 8225388 A               | 03-09-1996          |
|   |                     | US 5610444 A               | 11-03-1997          |
| DE 4442037 C                              | 21-12-1995          | AT 156111 T                | 15-08-1997          |
|   |                     | DE 59500442 D              | 04-09-1997          |
|   |                     | EP 0716060 A               | 12-06-1996          |
|   |                     | ES 2106609 T               | 01-11-1997          |
| EP 519485 A                               | 23-12-1992          | DE 4220019 A               | 24-12-1992          |
| WO 9847836 A                              | 29-10-1998          | US 5861571 A               | 19-01-1999          |
| WO 9808782 A                              | 05-03-1998          | AU 6908596 A               | 19-03-1998          |



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. n° Internationale No

PCT/FR 98/02684

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 6 C06D5/06 C06B23/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C06D C06B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-------------|--|-------------------------------|
| A           | EP 0 718 257 A (SOCIETE NATIONALE DES<br>POUDRES ET EXPLOSIFS) 26 juin 1996<br>voir revendications<br>& FR 2 728 562 A (SOCIETE NATIONALE DES<br>POUDRES ET EXPLOSIFS)<br>cité dans la demande | 1                             |
| A           | DE 44 42 037 C (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT<br>ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG<br>E.V.) 21 décembre 1995<br>voir colonne 1, ligne 64 - colonne 2,<br>ligne 4                               | 1                             |
| A           | EP 0 519 485 A (DYNAMIT NOBEL<br>AKTIENGESELLSCHAFT) 23 décembre 1992<br>voir revendications   | 1                             |
|             | -/--   |                               |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "A" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 mars 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

08/04/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Schut, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De .ide Internationale No

PCT/FR 98/02684

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS |  |                               |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie                                       | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'Indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
| P,A   | WO 98 47836 A (ATLANTIC RESEARCH CORPORATION) 29 octobre 1998<br>voir page 9, ligne 6 - ligne 12;<br>revendications<br>voir page 8, ligne 10 - ligne 17<br>_____ | 1                             |
| P,A   | WO 98 08782 A (TALLEY DEFENSE SYSTEMS, INC.) 5 mars 1998<br>voir revendications<br>_____   | 1                             |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De .ide Internationale No

PCT/FR 98/02684

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| EP 718257 A                                     | 26-06-1996             | FR 2728562 A                            | 28-06-1996             |
|   |                        | JP 2670254 B                            | 29-10-1997             |
|   |                        | JP 8225388 A                            | 03-09-1996             |
|   |                        | US 5610444 A                            | 11-03-1997             |
| DE 4442037 C                                    | 21-12-1995             | AT 156111 T                             | 15-08-1997             |
|   |                        | DE 59500442 D                           | 04-09-1997             |
|   |                        | EP 0716060 A                            | 12-06-1996             |
|   |                        | ES 2106609 T                            | 01-11-1997             |
| EP 519485 A                                     | 23-12-1992             | DE 4220019 A                            | 24-12-1992             |
| WO 9847836 A                                    | 29-10-1998             | US 5861571 A                            | 19-01-1999             |
| WO 9808782 A                                    | 05-03-1998             | AU 6908596 A                            | 19-03-1998             |